

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

European 0 722 963 A1

Published: July 24, 1996

Application number: 961000319.1

Application date: January 11, 1996

Inventors:

Schneider; Volker, Dr. D-47669 Wachtendonk (DE)

Blum, Harald, Dr. D-47669 Wachtendonk (DE)

Sickert, Armin D-47800 Krefeld (DE)

(71) Applicant: BAYER AG 51368 Leverkusen (DE)

Aqueous Bonding material for Aqueous Coating Materials

A process for the manufacture of aqueous bonding materials for aqueous coating medium through the reaction of a mixture of A) 9.9 to 85% by weight of a hydroxy and acid functional poly(meth)acrylate component and B) 14.9 to 90% by weight a hydroxy-functional, fatty acid-modified polyester component with C) 0.1 to 20% by weight of a diisocyanate component with the subsequent dissolving and/or dispersing of the reaction product, under previous or simultaneous neutralization of at least a part of the carboxy groups present, in water, whereby the percentages under A) to C) total 100, and the thus available aqueous bonding material, and their application in air and/or heat dried coating materials.

Description

The invention involves a new process for the manufacture of aqueous bonding materials especially for air drying coating medium on the basis of water thinning hydroxy-functional polyacrylate and non-water thinning, fatty acid modified polyesters, that are coupled together with urethane groups, the aqueous bonding materials being available according to this process and their application in aqueous coating materials.

The replacement of organic solvents in air dried paints and coating materials by water has been long a concern of the lacquer material manufacturer.

DE-OS 3428204 describes aqueous emulsions of air drying lacquer bonding materials based on alkyd resins that are fatty acid modified, containing polyethylene glycol, that are acidified with trimellitic acid anhydride and fatty acid modified alkyd resins. Therefore both alkyd resins are joined together by partial esterification or through diisocyanates. With such acidified polyester bonding material, serious storage stability problems are well known to exist, especially in the alkaline pH-region.

In the EP-A-0 379007 oxidatively dried alkyd resins are described that become hydrophilic by

the reaction with diisocyanates and hydroxycarboxylic acids. Such bonding materials are storage stable and reach, with the exception of the relatively slow drying versions based on the relatively low molecular weight bonding resins, a high combination of properties.

In the US-PS 4720522, acrylic modified alkyd resins are described as bonding materials for water thinning, air drying paints. The acrylic modified alkyd resins, because of the radical initiated copolymerization with a reduced reactivity of the unsaturated fatty acids, show only a moderate oxidative drying and thus a poor stability of the lacquer films.

There are also known combinations of urethane modified alkyd resins in emulsified form with polyvinyl as well as polyacrylic latexes (US-PS 3919145). Because of the inert, not crosslinkable latex component of these bonding emulsions, only moderate film quality though could be reached.

In the DE-PS 3219471 aqueous alkyd resin emulsions are described that are used with special, polyethylene glycol containing, acrylic modified alkyd resins as emulsifiers for urethane modified alkyd resins. The preparative process described for the bonding dispersion is complicated and, in addition, the danger exists during the use of external emulsifiers that the non-hydrophilic bonding parts will separate.

The underlying goal of this invention was the development of storage stable, aqueous, oxidatively dried bonding materials that are suitable for the manufacture of quickly drying, qualitatively high valued coatings and which contain only low parts on organic Colösern [*coagulum* ?].

This goal could be reached with the following, more exactly described process of this invention. This process results from the surprising realization that the at least partial coupling of branched, hydroxy-functional polyesters with high molecular hydroxy functional poly(meth)acrylates before the dispersion of these lacquer bonding materials in water, did not, as actually had been expected, lead to gel formation, but rather the manufacture of stable aqueous bonding dispersions that fully meets the named requirements in a qualitative sense.

The object of this invention is a process for the manufacture of aqueous bonding material for aqueous coating media, thereby characterized, that one reacts a mixture of -

- A) 9.9 to 85% by weight of a hydroxy and acid-functional poly(meth)acrylate component and
- B) 14.9 to 90% by weight of a hydroxy-functional, fatty acid modified polyester component

with

C) 0.1 to 20% by weight of a diisocyanate component, consisting of at least one organic diisocyanate of the molecular weight 140 to 318, with urethane formation, and subsequently the reaction products, by preceding or simultaneous neutralization, at least a part of the carboxyl groups present are dissolved and/or dispersed in water, with the amounts of materials given under A) to C) adding up to 100%.

The object of this invention is also that aqueous bonding materials are available by this process.

The object of this invention is also the use of the bonding material available by this process, if necessary, in combination with other oxidatively dried to lacquer resins in air and/or heat dried coating materials that, if necessary, contain the usual aids and additives of lacquer technology.

The object of the invention is also the use of aqueous bonding material available by this process in aqueous 2-K-polyurethane coating materials, containing, if necessary, the usual aids and additives of lacquer technology.

The object of the invention is also the use of these aqueous bonding materials, if necessary, in combinations with blockade polyisocyanates and/or amine crosslinking in aqueous heat-hardened coating materials, containing, if necessary the usual aids and additives of the lacquer technology.

The urethane modified resin prepared by the invention reaction of the starting materials A) and B) with the diisocyanate component C) has, in general, an average molecular weight M_w (weight average) of 1100 to 70000, especially 1600 to 45000, (as determined by gel permeation chromatography by the use of a suitable styrene as standard), and an acid number (based on total carboxyl groups, which are 25 to 100, preferably 40 to 100% in the carboxylate form) of 10 to 100 mg KOH/g material, preferably 14 to 60 mg KOH/g material.

Depending on the molecular weight of the resin, this content of carboxyl, as well as carboxylate groups, the nature of the resulting neutralization material and, if necessary, the co-use of solubility assisting materials, the product is an aqueous solution or a dispersion, in general, though, both dissolved and dispersed parts exist.

The expression above and below (meth)acrylate signifies acrylate and/or methacrylate. "(Meth)acrylic acid" stands accordingly for acrylic acid and/or methacrylic acid.

For carrying out the invented process, preferably 15 to 80, most preferably 25 to 80% by weight of the component A) in mixtures with 19 to 80, especially 25 to 75% by weight of the component B) with 0.1 to 15, especially 0.5 to 10% by weight of the component C) are brought into reaction.

Component A) refers to an acid functional poly(meth)acrylate from

A I) 1 to 99, preferentially 1 to 50, most preferentially 1.5 to 25% by weight, α,β -unsaturated mono and/or dicarboxylic acid with 3 to 16 C-atoms,

A II) 0.1 to 30, preferentially 0.1 to 20, most preferentially 0.5 to 10% by weight, hydroxy functional alkyl ester of (meth)acrylic acid, with if necessary ether groups, consisting of hydroxy alkyl ester with 2 to 12 carbon atoms,

A III) 0 to 98, preferentially 15 to 98, most preferentially 30 to 95% by weight (meth)acrylic acid (cyclo)alkyl ester with 1 to 20 C-atoms in the alkyl group and

A IV) 0 to 80, preferentially 0 to 65, most preferentially 0 to 50% by weight other copolymerizable compounds,

whereby the total of the A I) to A IV) percentages total 100.

The manufacture of the hydroxy and acid functional poly (meth)acrylate component A) is done e.g. in the well-known manner by radical initiated polymerization of the monomers A I) to A IV) in presence of 5 to 40, preferentially 5 to 20% by weight of a solvent inert toward isocyanates, such as e.g. methoxypropyl acetate, xylene, toluene, butyl acetate, solvent-naphtha, dimethyl diglycol, dimethylpropylene glycol, dimethyldipropylene glycol, diisobutyl ketone, N-methylpyrrolidone or mixtures of such solvents.

Suitable monomeric A I) preferably carry at least one carboxyl group per molecule, made from the described, corresponding acid as e.g. acrylic acid, methacrylic acid, ethyl acrylic acid, bisoxyethyl ester, or their mixtures. Most preferentially as component A I) acrylic acid and/or methacrylic acid are used.

As monomer A II) all of the described corresponding copolymerizable, ethylenically unsaturated monomers, that contain at least one hydroxy group per molecule or mixtures of such monomers, are used. Suitable are e.g. hydroxyalkyl ester of acrylic acid, methacrylic acid or another α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid. This ester can also be derived from a polyalkylene glycol with especially up to 12 carbon atoms that is esterified with the acid, or it could be obtained through reaction of the acid with an alkylene oxide. As an example, is polyethylene glycol mono(meth)acrylate with up to 12 carbon-atoms in the polyethylene glycol group. As component A II) preferably the hydroxy alkyl ester of acrylic acid and methacrylic acid or mixtures of these hydroxy alkyl ester are used, such as e.g. 2-hydroxy ethyl acrylate, that is produced by the treatment of one mol of propylene oxide with one mol of acrylic acid or methacrylic acid, producing an isomeric mixture, hydroxypropyl, 2-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 3-hydroxypropyl methacrylate, 4-hydroxybutyl acrylate and 4-hydroxybutyl methacrylate. The

corresponding esters of other unsaturated acids, such as e.g. ethacrylic acid, crotonic acid, and similar acids with up to perhaps 6 carbon atoms per molecule, could also be used, in principle. Most preferentially one deals with the hydroxyalkyl esters of the named acids with 2 to 6 carbon atoms in the hydroxyalkyl group.

As monomer A III) any copolymerizable (cyclo)alkyl ester of (meth)acrylic acid with 1 to 20 carbon atoms in the (cyclo)alkyl group or mixtures of such esters are used. In question are especially alkyls with 1 to 18 carbon atoms in the alkyl group, such as e.g. methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, n-hexyl, 2-ethylhexyl, n-stearyl and n-lauryl or also cyclo-aliphatic (meth)acrylic acid esters such as e.g. cyclohexyl.

As monomer A IV) all that are copolymerizable with A I), A II) and A III) are useable, of different, as well as also multiple, ethylenic unsaturated compounds or mixtures of such compounds are used. Examples here are styrene, α -methyl styrene, vinyl toluene, vinyl pyrrolidone, vinyl ether, vinyl ester, divinylbenzene, di(meth)acrylic acid ester of diols, such as for example ethane diol, 1,3-propanediol and 1,4-butanediol. Basically any mixtures that were named as examples under A I) to A IV) can be used as monomers.

For the manufacture of the polyacrylate component A) can, for example, be as follows:

The components A I) to A IV) are metered together, partially or separately into a suitable solvent such as e.g. methoxypropyl acetate and polymerizes there in the presence at least one polymerization initiator. To attainment the specific properties, one or more of the various monomers can be added fast, slow, later and/or earlier or after the finish of the usual monomers.

Well known compounds are likewise used as polymerization initiators. For example, free radical forming peroxides are suitable, such as e.g. benzoyl peroxide, tert.-butyl-perbenzoate, tert.-butyl-per-2-ethylhexanoate, di-tert.-butyl peroxide or azo initiators, such as, for example, azobis-isobutyronitrile, or mixtures of them.

The polymerization is carried out, depending on the initiator, at temperatures of 60 to 180°C, preferably at 100 to 160°C.

To reach the desired molecular weight, regulators such as e.g. dodecylmercaptan or mercaptoethanol are used in quantities of 0.01 to 6%.

The nature and quantity ratios of the starting materials, as well as the reaction conditions during the manufacture of the copolymer product A) become, within the framework of this disclosure, so preferably chosen, in the following, so that copolymer product A) is produced consisting of an average molecular weight M_w (weight average) of 1000 to 50000, especially of 1500 to 25000 as determined by gel permeation chromatography using a suitable styrene as

standard, an acid number of 7 to 560, preferentially of 7 to 390, most preferentially 11 to 195 mg KOH/g and a hydroxyl number of 0.5 to 145, preferentially 0.5 to 97, most preferentially of 2.5 to 48 mg KOH/g.

The polyester component B) is made by reaction of -

B I) 15 to 90, preferentially 25 to 75, most preferentially 35 to 65% by weight a monocarboxylic acid component, that is formed out of at least one monocarboxylic acid of the molecular weight region of 122 to 340 exist, where by at least 60% by weight of the component B I) is formed out of at least one unsaturated fatty acid that is able to undergo oxidative drying,

B II) 7 to 60, preferentially 10 to 40, most preferentially 13 to 30% by weight a polycarboxylic acid component consist of at least one di, tri or tetracarboxylic acid of the 98 to 840 molecular weight region and/or at least one anhydride of such an acid,

B III) 10 to 60, preferentially 15 to 45, most preferentially 20 to 40% by weight a polyol component, consisting of at least one, at least difunctional alcohol of the molecular weight region of 62 to 400 and,

B IV) 0 to 30% by weight of other components

by which the respectively given B I) to B IV) percentages total 100.

For component B I), as well as for part of this component, suitable monocarboxylic acids are e.g. benzoic acid, tert-butyl benzoic acid, hexahydrobenzoic acid, saturated fatty acids such as 2-ethylhexanoic acid, coconut fatty acid, unsaturated fatty acids such as soybean oil fatty acid, tall oil fatty acid, safflower oil fatty acid, ricinus (?) fatty acid, ricinine (?) fatty acid, peanut oil acid, tall oil fatty acid or konjuen [?] fatty acid.

For component B II), as well as for part of component B II), suitable di, tri and/or tetracarboxylic acids, as well as their anhydrides, with the molecular weight region of 98 to 840 are, for example, phthalic acid (anhydride), isophthalic acid, terephthalic acid, tetrahydrophthalic acid (anhydride), hexahydrophthalic acid (anhydride), succinic acid, maleic acid (anhydride), fumaric acid, adipic acid, sebacic acid, azelaic acid, dimer fatty acid, trimer fatty acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, butane tetracarboxylic acid or mixtures of such acids.

For component B III), as well as for part of component B III), suitable are di, tri and/or tetraols such as e.g. ethylene glycol, 1,2- and 1,3-propylene glycol, 1,3-, 1,4-, and 2,3-butanediol, 1,6-hexanediol, 2,5-hexanediol, trimethylhexanediol, diethylene glycol, triethylene glycol, hydrogenated bisphenols, 1,4-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol,

trimethylolpropane, glycerine, pentaerythritol, trimethylpentanediol, dipentaerythritol and mixtures of such alcohols.

For component B IV), as well as for part of component B IV), especially are suitable mono-functional alcohols of the molecular weight region of 100 to 290, such as e.g. n-hexanol, cyclohexanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, octanol, octadecanol, natural fatty alcohol mixtures, such as for example Ocenol 110/130 (from Henkel) and mixtures of these or other alcohols and/or hydroxycarbonic acids or their cyclic esters such as e.g. lactic acid, dimethylolpropionic acid or ϵ -caprolactone.

The manufacture of the polyester-polyol B) is done by the well-known esterification of the starting materials B I)- B IV) as named above, if necessary with the assistance of the usual esterification catalysts, preferably using the principle of a melt or azeotropic condensation at temperatures of 180 to 240°C. In general, the nature and quantity ratios of the starting components B I) to B IV) and the reaction conditions are chosen so that the polyesters B) that are produced have a hydroxyl number of 8 to 300, preferably of 100 to 190 mg KOH/g and an acid number maximum of 15, preferably maximum 8, most preferentially maximum 4 mg KOH/g. The gel permeation chromatographically determined average molecular weight M_w (weight average) of the component B) lies, in general, at 500 to 8000, preferably 1000 to 5000 using polystyrene as the standard.

For the component C), involving a diisocyanate-component, consist of at least one organic diisocyanate in the molecular weight region of 140 to 318. Suitable are, for example 1,4-butane diisocyanate, hexamethylendiisocyanate, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane (isophorone diisocyanate, abbreviated: IPDI), 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane, toluene-2, 4-diisocyanate, toluene-2, 6-diisocyanate, 2,4,4-trimethylhexamethylene-1,6-diisocyanate, naphthalene diisocyanate and other diisocyanates , such as those described in "Methoden der Organischen Chemie" [*methods of the organic chemistry*] Houben-Weyl, volume 14/2, 4.edition, Georg Thieme publisher, Stuttgart 1963, page 61-70.

The reaction between the invented individual components A), B) and C) can be carried out in the presence of well-known isocyanate addition reaction accelerating catalysts, that are generally used in quantities of 0.01 to 2.5% by weight based on the weight of the total reaction mixture. Suitable catalysts are e.g. dibutyl tin oxide, dibutyl tin dilaurate or triethyl amine.

The reaction is, in general, carried out under the reaction condition in a solvent inert to isocyanate groups at a solids content of 50 to 98, preferably 70 to 95% by weight. Suitable solvents are e.g. acetone, dimethyl diglycol, N-methylpyrrolidone, N-methylcaprolactam, ethylene glycol acetate as well as mixtures of these water thinning solvents with other solvents, such as e.g. n-butyl acetate, methoxypropyl acetate, xylene, toluene and similar.

The carrying out of the invented process, as an example, could proceed that one homogenizes the components A) and B), and if necessary the co-used solvent. Then at 50 to 120°C, the component C) is metered in over a period of 1 minute up to 2 hours and the reaction mixture is stirred by use of the exothermic reaction at 80 to 140°C until the content on free isocyanate-groups has fallen below a value of 0.1% by weight based on the weight of the reaction mixture. Because of the requirements for especially high solids contents with the use of organic solvent, a part or all of the solvent can be removed from the reaction mixture before and/or during and/or after the neutralization as well during the dispersing of the resin in water, if necessary azeotropically and/or through the use of vacuum as well as assisted by an inert gas stream.

In general, the nature and quantity ratios of the beginning components A) to C) are chosen so that, after the reaction, the products consist of a molecular weight M_w of 1100 to 70 000, preferably 1600 to 45 000, (determined with gel permeation chromatography with a styrene standard), an acid number of 10 to 100, preferably 14 to 60 mg KOH/g solid material, a hydroxyl number of 1 to 170, preferably 14 to 170 mg KOH/g solid material, and a content of olefinic double bond, that is introduced by component B I), (calculated as C =C, molecular weight =24) of 0.1 to 15%, preferably of 0.25 to 10%. From information concerning the hydroxyl number that has already been given, it is seen that the feed diisocyanate, based on the hydroxyl groups of the starting components A) and B), is not used in surplus quantities. In the general, this agrees with the quantities used of the starting components A) to C), a NCO/OH- equivalent ratio of 0.05:1 to 0.8:1, especially 0.1:1 to 0.6:1.

After the urethane formation reaction involving the starting components A) to C), in order to reach of specific properties, small quantities of other organic solvents are added, such as e.g. ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, tert.-butanol, pentanol, hexanol, octanol, butylene glycol, ethylene glycol, butylene diglycol, ethylene diglycol, methylene diglycol, methoxypropanol, which, in contrast to components B III) and B IV), being added after completion of the reaction, therefore, only have an effect as solvents.

The free carboxyl groups present in the reaction products, before, while or following the dispersion steps, are converted at least 25 to 100 %, preferably 40 to 100% into carboxylate groups by the addition of a base. Suitable bases are, for example, ammonia, N-methylmorpholine, triethylamine, dimethyllethanolamine, dimethylisopropanolamine, triethanolamine, triisopropylamine, 2-amino-2-methyl-1-propanol as well as mixtures of these and other neutralization agents. Also suitable, though less preferentially as neutralization agents, are sodium hydroxide, lithium hydroxide and potassium hydroxide. Preferentially neutralization agents are ammonia, triethylamine, N-dimethyllethanolamine and N-dimethylisopropanolamine.

Especially with use of tert. amines, such as triethylamine, as neutralization agent, they can already be added before the reaction, because they have the effect also as catalysts for the

isocyanate addition.

The dispersion step (by "dispersion step" is understood the conversion of the organic resin phase into an aqueous solution and/or dispersion. In general, these aqueous systems contain dissolved as well as also dispersed parts) can be alternative done by adding the water/neutralization agent mixture to the resin, the resin to the water/neutralization agent mixture, the water to the resin/neutralization agent mixture or the resin/neutralization agent mixture to the water. The dispersibility of the resins in water can be improved as desired through the co-use of external, ionic or non-ionic emulsifiers, such as e.g. ethoxylated nonylphenol, with the dispersing agent.

The dispersion step is usually done at 40 to 120°C.

The solids content the thus made aqueous bonding dispersion totals 15 to 65% by weight, preferentially 25 to 55% by weight. The amount of organic solvent is under 10% by weight preferentially under 7% by weight.

The aqueous coating materials by this invention are used to produce the invented bonding material component as the basic or general part of the bonding component. Beside use as basic invented bonding material, it can be under consideration as an addition to oxidatively dried aqueous lacquers and/or coating materials, involving crosslinkable lacquer resins, where the quantity, based on the solids content of the key invention bonding material could be up to 50, preferably up to 25% by weight.

Aqueous coating materials, which contain the invented aqueous bonding material as the basic or only bonding component, can without further ado, be used as room temperature, oxidatively dried, aqueous paints or coating materials. Preferably, they are incorporated with the usual lacquer technology aids and additives, such as e.g. pigments, drying accelerators, skin retardants, thickeners, flow aids, anti-foamers, etc. Several of these additives can probably also be added in the manufacture of the aqueous bonding material during the addition reaction, if thereby the manufacturing process is not disturbed. In this manner, high-value, room temperature oxidatively drying, aqueous paints and coating materials are formed. They can be applied by well-known methods such as, for example, spraying, coating, immersion, rolling, spreading, molding or doctoring onto any substrates such as e.g. wood, paper, metal, plastics, glass and mineral substrates.

The paints dry at room-temperature, with forced heat drying up to about 80°C or under annealing to clear, crosslinked, shiny surfaces.

The invented bonding dispersions are suitable also as a polyol component, in combination with lacquer polyisocyanates containing free isocyanate groups for use in aqueous 2-component coating systems or in combination with blocked lacquer polyisocyanate and/or

amine crosslinking as bonding materials in heat hardened coating systems.

In the following examples, all percentages are based on weight.

Examples

Manufacture of a polyacrylate-component A₁

296.6 g Dipropyleneglycol dimethylether are heated to 140°C in equipment fitted with stirrers, thermometers, heater and cooling equipment. During 3 hours, a mixture of 156.0 g n-butyl-acrylate, 72.0 g t-butyl-methacrylate, 876.0 g methyl methacrylate, 24.0 g hydroxyethylmethacrylate, 72.0 g acrylic acid and 12.0 g n-dodecylmercaptan are metered in. Parallel with the monomer mixtures, during 4 hours 51.4 g tert.-butyl-per-2-ethylhexanoate (70% solution in hydrocarbon mixture) is added. After the end of the peroxide addition, it is stirred an additional 2 hours at 140°C.

The solvent-containing polyacrylate-resin A₁ has a solids content of about 80 %, an acid number of about 39 mg KOH/g resin solids and an OH-number of about 11 mg KOH/g resin solids.

Manufacture of polyacrylate component A₂

295.9 g Methoxypropylacetate are stirred in equipment fitted with stirrers, thermometers, heating and cooling equipment and heated to 140°C. During 3 hours, a mixture of 198.0 g n-butyl-acrylate, 72.0 g iso-butyl-methacrylate, 852.0 g methyl methacrylate, 24.0 g hydroxyethylmethacrylate, 54.0 g acrylic acid and 18.0 g n-dodecylmercaptan was metered in. Parallel with the monomer mixture, during 4 hours 68.6 g tert.-butyl-per-2-ethylhexanoate (70% solution in hydrocarbon mixture) is added. After the end of the peroxide addition, it is stirred an additional 2 hours at 140°C.

The solvent-containing polyacrylate-resin A₂ has a solids content of about 80.6 %, an acid number of about 38.3 mg KOH/g resin solids and an OH-number of about 11 mg KOH/g resin solids.

Manufacture of polyester component B₁

911 g Phthalic anhydride, 1022 g isophthalic acid, 3353 g pentaerythritol, 6900 g soybean fatty acid and 12789 benzoic acid are stirred in equipment with stirrer, thermometers, heater and distillation take-off equipment and after 1 hour heated to 140°C. Subsequently after 8 hours it was heated to 220°C and held at 220°C as long as water is splitting out and condensing, until the flow viscosity (DIN Becher 4, 75% solution in xylene) has risen to 90 to 110 seconds

The thus obtained product had a flow viscosity of 101 seconds (DIN Becher 4, 75% solution in xylene at 23°C), an acid number of 2.9 mg KOH/g material and an OH-number of 174 mg KOH/g material.

Manufacture of polyester component B₂

2979 g Phthalic anhydride, 5821 g soybean oil fatty acid, and 4436 g trimethylolpropane are stirred in equipment with stirrer, thermometers, heater and distillation take-off equipment and after 1 hour heated to 140°C. Subsequently, after 8 hours it was heated to 220°C and held at 220°C as long as water is splitting out and condensing, until the acid number has fallen to less than 3.0 mg KOH/g material.

The thus obtained product had a flow viscosity of 47 seconds (DIN Becher 4, 75% solution in xylene at 23°C), an acid number of 2.6 mg KOH/g material and an OH-number of 163 mg KOH/g material.

Example 1 (per the invention)

187.5 g of polyacrylate component A₁ and 150.0 g of polyester component B₁ are stirred in equipment with stirrers, thermometers, heater and cooling equipment and heated to 100°C and homogenized. Subsequently, 18.4 g hexamethylendiisocyanate is added over 15 minutes and stirred at 100°C until the NCO-content has fallen to <0.1%. The resin is then dispersed in 6.4 g NH₃ (22,6 % concentration) and 431.5 g water. After the dispersing, 4.8 g Ascinin R concentrate (skin inhibition material, Bayer AG) is added.

The bonding dispersion has a solids content of 39.6% and an acid number of about 25 mg KOH/g resin solids. The content of organic Colösern [*coagulum ?*] amounts to about 4.7 %. The dispersion doesn't show any phase-separation after 6 months storage at room temperature.

Example 2 (per the invention)

187.5 g of polyacrylate component A₂ and 150.0 g of polyester component B₂ are stirred in equipment with stirrers, thermometers, heater and cooling equipment and heated to 100°C and homogenized. Subsequently, 18.4 g hexamethylendiisocyanate dissolved in 10.1 g methoxypropyl acetate is added over 15 minutes and stirred at 100°C until the NCO-content has fallen to <0.1%. The resin is then dispersed in 7.7 g NH₃ (22,6 % concentration) and 417.5 g water. After the dispersing, 4.8 g Ascinin R concentrate (skin inhibition material, Bayer AG) is added.

The bonding dispersion has a solids content of 39.8% and an acid number of about 19.1 mg KOH/g resin solids. The content of organic Colösern [*coagulum ?*] amounts to about 6.9 %. The dispersion doesn't show any phase-separation after 6 months storage at room temperature.

Comparison example 1

187.5 g of polyacrylate component A₁ and 150.0 g of polyester component B₁ are stirred in equipment with stirrers, thermometers, heater and cooling equipment and heated to 100°C and homogenized. The resin is then dispersed in 12.0 g NH₃ (22.6 % concentration) and 590.0 g water. After the dispersing, 4.5 g Ascinin R concentrate (skin inhibition material, Bayer AG) is added.

The bonding dispersion has a solids content of 35.7% and an acid number of about 25 mg KOH/g resin solids. The content of organic Colösern [*coagulum* ?] amounts to about 3.9 %. The dispersion formed two phases after few days' storage at room temperature.

Comparison example 2

In accordance with this comparison example, the polymer product resin prepared in polyester component B₁) as reaction medium corresponds to the composition to that of polyacrylate component A₁). This comparison example is, therefore, directly comparable with example 1.

150 g of polyacrylate component B₁ and 35.6 g dipropyleneglycoldimethyl ether are stirred in equipment with stirrers, thermometers, heater and cooling equipment and heated to 140°C. During 3 hours, a mixture of 18.7 g n-butyl acrylate, 8.7 g tert-butyl acrylate, 105.3 g methyl methacrylate, 2.9 g hydroxyethyl acrylate, 8.7 g acrylic acid, 1.4 g n-dodecyl mercaptan is metered in. Parallel to the monomer addition, over 4 hours, 6.1 g tert-butylper-2-ethylhexanoate (70% in hydrocarbon mixture) is added. The stirring is continued for 2 hours at 140°C after the end of the peroxide addition. The resin is then dispersed in 6.4 g NH₃ (22.6 % concentration) and 431.5 g water. After the dispersing, 4.8 g Ascinin R concentrate (skin inhibition material, Bayer AG) is added.

The bonding dispersion has a solids content of 39.0% and an acid number of about 25 mg KOH/g resin solids. The content of organic Colösern [*coagulum* ?] amounts to about 4.7 %. The dispersion showed no phase separation after 6 months' storage at room temperature.

Tests as clear lacquer

In each case, 100.0 g the bonding material dispersion is dried with 0.06% Co metal, based on bonding resin, (Octa Soligen Cobalt 7 aqua Borchers Brothers, AG) and spread with a layer thickness of 180 m onto a glass plate. The testing of the films is done after 24 hours and after 7 days storage (at room-temperature).

Example 1 comparison-example 1 comparison-example 2

Storage stability:

Aqueous Adhesive for Aqueous Coating Materials

13

European Patent: 0722963

July 24, 1996 to Bayer AG

(after 7 d)	i.O [=no sepn?] 2-phase	i.O
Drying: (Touch)	45 Min.	60 Min.
Appearance: Stabilities ¹⁾	clear	cloudy
Gasoline resistance ²⁾ (after 1day/7days)	3/1	4/4
Water resistance ³⁾ (after 1d/7d)	1/1	3/3

Comments:

1) Stabilities: 0-5, 0= no change, 5= very greatly changed

2) With standard test fuel according to Fachausachu Mineralöl- und Bressstoffnormung (DIN 51604, part 1). Duration: 1 minute.

3) Duration 5 hours.

Comparison example 1 shows that the reaction of the polyester part and polyacrylic part with a diisocyanate is necessary to reach storage stable dispersions and better compatibility (clear films). Comparison example 2 shows that by the radical polymerization of (meth)acrylate monomers in the presence of fatty acid containing polyesters, the reactivity of the unsaturated fatty acids is reduced, whereby the stability properties of the dried films become more unfavorable.

Patent Claims

1. The processes for the manufacture of aqueous bonding materials for aqueous coating materials thereby characterized that one heats a mixture of

A) 9.9 to 85% by weight a hydroxy- and acid functional poly(meth)acrylic component and

B) 14.9 to 90% by weight a hydroxy functional, fatty acid modified polyester component

with

C) 0.1 to 20% by weight of a diisocyanate component, consisting of at least one organic

diisocyanate of a molecular weight 140 to 318,

under urethane formation, and subsequently dissolves and/or disperses the reaction product, with prior or simultaneous neutralization at least a part of the carboxyl groups present, in water, with the percentages of materials given under A) to C) total 100.

2. The processes in accordance with claim 1, thereby characterized that the hydroxy and acid functional poly A) is prepared from:

AI) 1 to 99, preferentially 1 to 50, most preferentially 15 to 25% by weight, α,β -unsaturated mono and/or dicarboxylic acid with 3 to 16 C-atoms,

AII) 0.1 to 30, preferentially 0.1 to 20, most preferentially 0.5 to 10% by weight hydroxy functional alkyl ester of (meth)acrylic acid with, if necessary, ether groups consisting of hydroxyalkyl esters with 2 to 12 carbon atoms,

AIII) 0 to 98, preferentially 15 to 98, most preferentially 30 to 95% by weight (meth)acrylic acid (cyclo)alkyl ester with 1 to 20 C-atoms in the alkyl group and

AIV) 0 to 80, preferentially 0 to 65, most preferentially 0 to 50% by weight other copolymerizable compounds,

whereby the total percentages of AI) to AIV) is 100.

3. The processes according to claims 1 and 2, thereby characterized that the hydroxy-functional, fatty acid modify polyester component is prepared from:

BI) 15-90, preferentially 25 to 75, most preferentially 35 to 65% by weight of a monocarboxylic acid, that belongs to monocarboxylic acids that have at least a molecular weight region 122 to 340, with the specification that at least 60% by weight of the component B1) consists of at least one unsaturated, capable of oxidatively drying fatty acid,

BII) 7 to 60, preferentially 10 to 40, most preferentially 13 to 30% by weight of at least one di, tri, or tetracarboxylic acid, as well as their anhydrides, in the molecular weight region of 98 to 840,

BIII) 10 to 60, preferentially 15 to 45, most preferentially 20 to 40% by weight di and/or higher functional alcohols and

BIV) 0 to 30% by weight other components

by which itself the respective B1) to BIV) named percentages add to 100.

4. Aqueous bonding materials available from the appropriate claims 1 to 3.
5. Application of the aqueous bonding material available in accordance with claims 1 to 3, if necessary, in combination with other oxidatively drying lacquer resins, if necessary, with the usual aids and additives of the lacquer technology, in air and/or heat drying coating materials.
6. The application of the aqueous bonding materials available in accordance with claims 1 to 3 in combination with organic polyisocyanates containing free isocyanate-groups, if necessary, containing the usual aids and additives of the lacquer-technology, in aqueous 2-K-polyurethane coating materials.
7. The application of the aqueous bonding materials available in accordance with claims 1 to 3 in combination with blocked polyisocyanates and/or amino crosslinkers, in, if necessary containing the usual aids and additives of the lacquer technology, aqueous heat hardening coating materials.

Pertinent documents.

US-A-3844933 (L.I.Miller) claim 1

GB-A-2076840 (E.I.DuPont de Nemours & Co.) page 3, document line 6- document line 10; claim 1

Translated from the German by

Dr. Max Roha
October 14, 1996

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 722 963 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.07.1996 Patentblatt 1996/30

(51) Int. Cl.⁶: C08G 18/40

(21) Anmeldenummer: 96100319.1

(22) Anmeldetag: 11.01.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 24.01.1995 DE 19502084

(71) Anmelder: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• Schneider, Volker, Dr.
D-47669 Wachtendonk (DE)
• Blum, Harald, Dr.
D-47669 Wachtendonk (DE)
• Sickert, Armin
D-47800 Krefeld (DE)

(54) Wässrige Bindemittel für wässrige Beschichtungsmittel

(57) Ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Bindemitteln für wässrige Beschichtungsmittel durch Umsetzung eines Gemisches aus A) 9,9 bis 85 Gew.-% einer hydroxy- und säurefunktionellen Poly(meth)acrylatkomponente und B) 14,9 bis 90 Gew.-% einer hydroxyfunktionellen, fettssäuremodifizierten Polyesterkomponente mit C) 0,1 bis 20 Gew.-% einer Diisocyanatkomponente und anschließendes Lösen und/oder Dispergieren des Umsetzungsprodukts, unter vorhergehender oder gleichzeitiger Neutralisation zumindest eines Teils der vorliegenden Carboxylgruppen, in Wasser, wobei sich die unter A) bis C) genannten Prozentangaben zu 100 ergänzen, die so erhältlichen wässrigen Bindemittel und ihre Verwendung in luft- und/oder hitztrocknenden Beschichtungsmitteln.

EP 0 722 963 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Bindemitteln für insbesondere lufttrocknende Beschichtungsmittel auf Basis von wasserverdünnbaren, hydroxyfunktionellen Polyacrylaten und nicht wasser-verdünnbaren, fettsäuremodifizierten Polyester, die über Urethangruppen miteinander verknüpft sind, die nach diesem Verfahren erhältlichen wäßrigen Bindemittel und ihre Verwendung in wäßrigen Beschichtungsmitteln.

Der Ersatz organischer Lösemittel in lufttrocknenden Lacken und Beschichtungsmitteln durch Wasser ist seit langem ein Anliegen der Lackrohstoffhersteller.

Die DE-OS 3 428 204 beschreibt wäßrige Emulsionen von lufttrocknenden Lackbindemitteln auf Basis von fettsäuremodifizierten, Polyethylenglykol enthaltenden Alkydharzen, die mit Trimellithsäureanhydrid aufgesäuert sind und fettsäuremodifizierten Alkydharzen. Dabei sind die beiden Alkydharze durch teilweise Veresterung oder durch Diisocyanate miteinander verknüpft. Bei derartigen aufgesäuerten Polyesterbindemitteln treten bekannterweise, besonders im alkalischen pH-Bereich, häufig Lagerstabilitätsprobleme auf.

In der EP-A-0 379 007 werden oxidativ trocknende Alkydharze beschrieben, die durch die Umsetzung mit Diisocyanaten und Hydroxycarbonsäuren hydrophiliert werden. Derartige Bindemittel sind lagerstabil und erreichen, mit Ausnahme der relativ langsamen Trocknung aufgrund des relativ niedrigen Molekulargewichtes des Bindemittelharzes, ein hohes Eigenschaftsniveau.

In der US-PS 4 720 522 werden acrylmodifizierte Alkydharze als Bindemittel für wasserverdünnbare, lufttrocknende Lacke beschrieben. Die acrylmodifizierten Alkydharze zeigen aufgrund der durch die radikalisch initiierten Copolymerisation reduzierten Reaktivität der ungesättigten Fettsäuren eine nur mäßige oxidative Trocknung und damit eine schlechte Beständigkeit der Lackfilme.

Es sind auch Kombinationen von urethanmodifizierten Alkydharzen in emulgiertter Form mit Polyvinyl- bzw. Polyacryl-Latices bekannt (US-PS 3 919 145). Wegen des inerten, nicht vernetzbaren Latex-Anteils dieser Bindemittlemulsionen kann jedoch nur eine mäßige Filmqualität erreicht werden.

In der DE-PS 3 219 471 werden wäßrige Alkydharzemulsionen beschrieben, bei denen spezielle, Polyethylenglykol enthaltende, acrylmodifizierte Alkydharze als Emulgator für urethanmodifizierte Alkydharze eingesetzt werden. Der beschriebene Herstellprozeß der Bindemitteldispersionen ist kompliziert und außerdem besteht bei der Verwendung von externen Emulgatoren die Gefahr, daß sich nicht hydrophilierte Bindemittelanteile abtrennen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war die Entwicklung von lagerstabilen, wäßrigen, oxidativ trocknenden Bindemitteln, die zur Herstellung von schnell trocknenden, qualitativ hochwertigen Beschichtungen geeignet sind und darüber hinaus nur geringe Anteile an organischen Lösern enthalten.

Diese Aufgabe konnte mit dem nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren gelöst werden. Dieses Verfahren beruht auf der überraschenden Erkenntnis, daß die zumindest teilweise Verknüpfung von verzweigten, hydroxyfunktionellen Polyester mit höhermolekularen hydroxyfunktionellen Poly(meth)acrylaten vor der Dispergierung dieser Lackbindemittel in Wasser nicht, wie eigentlich zu erwarten gewesen wäre, zur Gelbildung führt sondern vielmehr die Herstellung von stabilen wäßrigen Bindemitteldispersionen gestattet, die den genannten Anforderungen in qualitativer Hinsicht voll genügen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Bindemitteln für wäßrige Beschichtungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus

- 40 A) 9,9 bis 85 Gew.-% einer hydroxy- und säurefunktionellen Poly(meth)acrylatkomponente und
- B) 14,9 bis 90 Gew.-% einer hydroxyfunktionellen, fettsäuremodifizierten Polyesterkomponente
- 45 mit
- C) 0,1 bis 20 Gew.-% einer Diisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Diisocyanat des Molekulargewichts 140 bis 318, unter Urethanbildung umsetzt und anschließend das Umsetzungsprodukt unter vorhergehender oder gleichzeitiger Neutralisation zumindestens eines Teils der vorliegenden Carboxylgruppen in Wasser löst und/oder dispergiert, mit der Maßgabe, daß sich die unter A) bis C) genannten Prozentangaben zu 100 ergänzen.

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach diesem Verfahren erhältlichen wäßrigen Bindemittel.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der nach diesem Verfahren erhältlichen Bindemittel, gegebenenfalls in Kombination mit anderen oxidativ trocknenden Lackharzen in, gegebenenfalls die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe der Lacktechnologie enthaltenden, luft- und/oder hitztrocknenden Beschichtungsmitteln.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der nach diesem Verfahren erhältlichen wäßrigen Bindemittel in, gegebenenfalls die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe der Lacktechnologie enthaltenden, wäßrigen 2-K-Polyurethan-Beschichtungsmitteln.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser wässrigen Bindemittel in Kombinationen mit gegebenenfalls blockierten Polyisocyanaten und/oder Aminovernetzern in, gegebenenfalls die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe der Lacktechnologie enthaltenden, wässrigen hitzehärtenden Beschichtungsmitteln.

Das nach der erfahrungsgemäßen Umsetzung der Ausgangskomponenten A) und B) mit der Diisocyanatkomponente C) vorliegende, urethanmodifizierte Harz weist im allgemeinen ein nach der Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von geeichtem Styrol als Standard bestimmtes mittleres Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von 1100 bis 70 000, insbesondere 1600 bis 45 000 und eine Säurezahl (bezogen auf alle Carboxylgruppen, die dabei zu 25 bis 100, vorzugsweise zu 40 bis 100 % in der Carboxylform vorliegen) von 10 bis 100 mg KOH/g Substanz, vorzugsweise von 14 bis 60 mg KOH/g Substanz, auf.

In Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Harzes, dessen Gehalt an Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen sowie von der Art des eingesetzten Neutralisationsmittels und der gegebenenfalls mitverwendeten Hilfslösungsmittel liegen die Produkte als wässrige Lösung oder als Dispersion vor, im allgemeinen sind jedoch sowohl gelöste als auch dispergierte Anteile vorhanden.

Der vor- und nachstehend verwendete Ausdruck (Meth)-acrylat bedeutet Acrylat und/oder Methacrylat. "(Meth)acrylsäure" steht dementsprechend für Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

Bei der Durchführung des erfahrungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise 15 bis 80, insbesondere 25 bis 80 Gew.-% der Komponente A) in Abmischung mit 19 bis 80, insbesondere 25 bis 75 Gew.-% der Komponente B) mit 0,1 bis 15, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% der Komponente C) zur Umsetzung gebracht.

Bei der Komponente A) handelt es sich um saurefunktionelle Poly(meth)acrylate aus

A I) 1 bis 99, bevorzugt 1 bis 50, besonders bevorzugt 1,5 bis 25-Gew. %, α,β -ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 16 C-Atomen,

A II) 0,1 bis 30, bevorzugt 0,1 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, hydroxyfunktioneller Alkylester der (Meth)acrylsäure mit gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Hydroxyalkylestern mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,

A III) 0 bis 98, bevorzugt 15 bis 98, besonders bevorzugt 30 bis 95 Gew.-% (Meth)acrylsäure(cyclo)alkylester mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und

A IV) 0 bis 80, bevorzugt 0 bis 65, besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% anderer copolymerisierbarer Verbindungen,

wobei sich die zu A I) bis A IV) gemachten Prozentangaben zu 100 ergänzen,

Die Herstellung der hydroxy- und saurefunktionellen Poly(meth)acrylatkomponente A) erfolgt z.B. in einer an sich bekannten Weise durch radikalisch initiierte Polymerisation der Monomeren A I) bis A IV) in Gegenwart von 5 bis 40, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% an gegenüber Isocyanaten inertem Lösemittel, wie z.B. Methoxypropylacetat, Xylool, Toluol, Butylacetat, Solvent-Naphtha, Dimethyldiglykol, Dimethylpropylenglykol, Dimethylidipropylenglykol, Diisobutylketon, N-Methylpyrrolidon oder Gemische derartiger Lösemittel.

Geeignete Monomere A I) sind beliebige mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragende, den gemachten Angaben entsprechende Säure wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Bisoxoethylester oder deren Gemische. Besonders bevorzugt wird als Komponente A I) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

Als Monomere A II) können alle den gemachten Angaben entsprechende copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen oder Gemische solcher Monomerer eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure. Diese Ester können sich auch von einem Polyalkylenglykol mit insbesondere bis zu 12 Kohlenstoffatomen ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden. Als Beispiel sei das Polyethylglykolmono(meth)acrylat mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen im Polyethylglykol-Rest genannt. Als Komponente A II) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern eingesetzt, wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, die durch Anlagerung von einem Mol Propylenoxid an ein Mol Acrylsäure oder Methacrylsäure als Isomerengemisch entstehenden Hydroxypropyl(meth)acrylate, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und 4-Hydroxybutylmethacrylat. Entsprechende Ester von anderen ungesättigten Säuren, wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu etwa 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül, können prinzipiell auch eingesetzt werden. Besonders bevorzugt handelt es sich um Hydroxyalkylester der genannten Säuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest.

Als Monomere A III) können beliebige copolymerisierbare (Cyclo)alkylester der (Meth)acrylsäure mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im (Cyclo)alkylrest oder Gemische solcher Ester eingesetzt werden. In Betracht kommen insbesondere Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, 2-

Ethylhexyl-, n-Staryl- und n-Lauryl(meth)acrylat oder auch cycloaliphatische (Meth)acrylsäure-ester, wie z. B. Cyclohexyl(meth)acrylat.

Als Monomere A IV) können alle mit A I), A II) und A III) copolymerisierbaren, von diesen jedoch verschiedenen, auch mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylpyrrolidon, Vinylether, Vinylester, Divinylbenzol, Di(meth)acrylsäureester von Dienen, wie z. B. Ethandiol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol. Grundsätzlich können jeweils beliebige Gemische der beispielhaft unter A I) bis A IV) genannten Monomeren eingesetzt werden.

Bei der Herstellung der Polyacrylatkomponente A) kann beispielsweise wie folgt vorgegangen werden:

Die Komponenten A I) bis A IV) werden zusammen, teilweise gemischt oder getrennt, zu einem geeigneten Lösemittel wie z.B. Methoxypropylacetat zudosiert und dort in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert. Zur Erzielung besonderer Eigenschaften können ein oder auch mehrere Monomere schneller, langsamer, später beginnend und/oder früher oder später endend als die üblichen Monomere zugegeben werden.

Als Polymerisationsinitiatoren werden die ebenfalls an sich bekannten Verbindungen eingesetzt. Beispielsweise geeignet sind freie Radikale bildende Peroxide, wie z.B. Benzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Di-tert.-Butylperoxid oder Azoinitiatoren, wie z. B. Azobisisobutyronitril, oder Mischungen daraus.

Die Polymerisation wird, je nach eingesetztem Initiator, bei Temperaturen von 60 bis 180°C, vorzugsweise bei 100 bis 160°C durchgeführt.

Zur Erzielung des gewünschten Molekulargewichtes können Regler, wie z.B. Dodecylmercaptopan oder Mercaptoethanol in Mengen von 0,01 bis 6 % mitverwendet werden.

Die Art und Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien, sowie die Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Copolymerate A) werden im Rahmen der gemachten Offenbarung im übrigen vorzugsweise so gewählt, daß Copolymerate A) resultieren, die ein nach der Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von geeichtem Styrol als Standard bestimmtes mittleres Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von 1000 bis 50 000, insbesondere von 1500 bis 25 000, eine Säurezahl von 7 bis 560, vorzugsweise von 7 bis 390, besonders bevorzugt von 11 bis 195 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von 0,5 bis 145, vorzugsweise 0,5 bis 97, besonders bevorzugt von 2,5 bis 48 mg KOH/g aufweisen.

Die Polyesterkomponente B) wird durch Umsetzung von

B I) 15 bis 90, bevorzugt 25 bis 75, besonders bevorzugt 35 bis 65 Gew.-% einer Monocarbonsäurekomponente, die zumindest aus einer Monocarbonsäure des Molekulargewichtsbereichs 122 bis 340 besteht, wobei mindestens 60 Gew.-% der Komponente B I) aus mindestens einer ungesättigten, zur oxidativen Trocknung befähigten Fettsäure bestehen,

B II) 7 bis 60, bevorzugt 10 bis 40, besonders bevorzugt 13 bis 30 Gew.-% einer Polycarbonsäurekomponente, bestehend aus mindestens einer Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure des Molekulargewichtsbereichs 98 bis 840 und/oder mindestens einem Anhydrid einer derartigen Säure,

B III) 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 45, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% einer Polyolkomponente, bestehend aus mindestens einem mindestens zweiwertigen Alkohol des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400 und

B IV) 0 bis 30 Gew.-% an anderen Komponenten

hergestellt, wobei sich die bezüglich B I) bis B IV) genannten Prozentsätze zu 100 ergänzen.

Als Komponente B I) bzw. als Teil dieser Komponente geeignete Monocarbonsäuren sind z.B. Benzoësäure, tert.-

Butylbenzoësäure, Hexahydrobenzoësäure, gesättigte Fettsäuren wie 2-Ethylhexansäure, Kokosöl Fettsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Sojaöl Fettsäure, Holzöl Fettsäure, Saffloröl Fettsäure, Ricinusfettsäure, Ricinenfettsäure, Erdnußfettsäure, Tallöl Fettsäure oder Konjuenfettsäure.

Als Komponente B II) bzw. als Teil der Komponente B II) geeignet sind Di-, Tri- und/oder Tetracarbonsäuren bzw. deren Anhydride des Molekulargewichtsbereichs 98 bis 840. Geeignet sind z. B. Phthalsäure(anhydrid), Isophthal-säure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure(anhydrid), Hexahydrophthalsäure(anhydrid), Bernsteinsäure(anhydrid), Maleinsäure(anhydrid), Fumarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Dimerfettsäure, Trimerfettsäure, Trimellithsäure(anhydrid), Pyromellithsäure(anhydrid), Butantetracarbonsäure oder Gemische derartiger Säuren.

Als Komponente B III) bzw. als Teil der Komponente B III) geeignet sind Di-, Tri- und/oder Tetraole wie z.B. Etylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,3-, 1,4-, 2,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol, Trimethylhexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, hydrierte Bisphenole, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexanmethanol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Trimethylpentandiol, Dipentaerythrit und Gemische derartiger Alkohole.

Als Komponente B IV) bzw. Teil der Komponente B IV) geeignet sind insbesondere Monoole des Molekulargewichtsbereichs 100 bis 290, wie z. B. n-Hexanol, Cyclohexanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Octanol, Octade-canol, natürliche Fettalkoholgemische, wie z. B. Ocenol 110/130® (Fa. Henkel) und Gemische dieser oder anderer

Alkohole und/oder Hydroxycarbonsäuren oder deren cyclischen Estern, wie z.B. Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder ϵ -Caprolacton.

Die Herstellung der Polyesterpolyole B) erfolgt durch an sich bekannte Veresterung der beispielhaft genannten Ausgangskomponenten B I)-B IV), gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von üblichen Veresterungskatalysatoren, vor-

- 5 zugsweise nach dem Prinzip einer Schmelz- oder Azeotropkondensation bei Temperaturen von 180 bis 240°C. Im übrigen werden Art und Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten B I) bis B IV) und die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß Polyester B) resultieren, die eine Hydroxylzahl von 8 bis 300, vorzugsweise von 100 bis 190 mg KOH/g und eine Säurezahl von maximal 15, vorzugsweise maximal 8, besonders bevorzugt maximal 4 mg KOH/g aufweisen. Das gelpermeationschromatographisch unter Verwendung von Polystyrol als Standard ermittelbare mittlere Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) der Komponente B) liegt im allgemeinen bei 500 bis 8000, vorzugsweise 1000 bis 5000.

- 10 Bei der Komponente C) handelt es sich um eine Diisocyanat-Komponente, bestehend aus mindestens einem organischen Diisocyanat des Molekulargewichtsbereichs 140 bis 318. Geeignet sind beispielsweise 1,4-Butandiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, abgekürzt: IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, Toluylén-2,4-diisocyanat, Toluylén-2,6-diisocyanat, 2,4,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat, Naphthylendiisocyanat und andere Diisocyanate, wie z.B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl, Bd. 14/2, 4.Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 61-70 beschrieben werden.

- 15 Die erfundungsgemäße Umsetzung zwischen den Einzelkomponenten A), B) und C) kann in Gegenwart von an sich bekannten, die Isocyanat-Additionsreaktion beschleunigenden Katalysatoren, die, falls überhaupt, in Mengen von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Reaktionsansatzes, eingesetzt werden, erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat oder Triethylamin.

- 20 Die Umsetzung wird im allgemeinen in unter den Reaktionsbedingungen gegenüber Isocyanatgruppen inertnen Lösungsmitteln bei Festgehalten von 50 bis 98, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Aceton, Dimethyldiglykol, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam, Ethylglykolacetat bzw. Gemische dieser wasserverdünnbaren Lösungsmittel mit anderen Lösungsmitteln, wie z.B. n-Butylacetat, Methoxypropylacetat, Xylool, Toluol u. dgl.

- 25 Zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens kann beispielsweise so vorgegangen werden, daß man die Komponenten A) und B) und gegebenenfalls das mitverwendete Lösungsmittel homogenisiert, dann bei 50 bis 120°C die Komponente C) innerhalb eines Zeitraums von 1 Minute bis zu 2 Stunden zudosiert und das Reaktionsgemisch 30 unter Ausnutzung der exothermen Reaktion so lange bei 80 bis 140°C röhrt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen einen Wert von 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsansatzes, unterschritten hat. Werden besonders hohe Anforderungen an den Restgehalt organischer Lösemittel gestellt, so kann ein Teil oder die Gesamtmenge des Lösemittels vor und/oder während und/oder nach der Neutralisation bzw. dem Dispergieren des Harzes in Wasser, gegebenenfalls azeotrop und/oder durch Anlegen eines Vakuums bzw. eines verstärkten Inertgasstromes aus dem 35 Reaktionsgemisch entfernt werden.

- 40 Im übrigen werden Art und Mengenverhältnis der Ausgangskomponente A) bis C) so gewählt, daß nach beendeter Umsetzung Produkte vorliegen, die ein nach der Gelpermeationschromatographie an geeichtem Styrol ermitteltes Molekulargewicht M_w von 1100 bis 70 000, vorzugsweise 1600 bis 45 000, eine Säurezahl von 10 bis 100, vorzugsweise 14 bis 60 mg KOH/g Festsubstanz, eine Hydroxylzahl von 1 bis 170, vorzugsweise 14 bis 170 mg KOH/g Festsubstanz und einen Gehalt an über die Komponente B) eingebauten olefinischen Doppelbindungen (berechnet als C=C, Molekulargewicht = 24) von 0,1 bis 15 %, vorzugsweise von 0,25 bis 10 %, aufweisen. Aus den gemachten Angaben bezüglich der Hydroxylzahl geht bereits hervor, daß das eingesetzte Diisocyanat, bezogen auf die Hydroxylgruppen der Ausgangskomponenten A) und B), in unterschüssigen Mengen zum Einsatz gelangt. Im allgemeinen entsprechen die zum Einsatz gelangenden Mengen der Ausgangskomponenten A) bis C) einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,05:1 bis 0,8:1, insbesondere 0,1:1 bis 0,6:1.

- 45 Nach der unter Urethanbildung ablaufenden Umsetzung der Ausgangskomponenten A) bis C) können zur Erzielung bestimmter Eigenschaften auch geringe Mengen anderer organischer Lösemittel, wie z. B. Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Pentanol, Hexanol, Octanol, Butylglykol, Ethylglykol, Butyldiglykol, Ethyldiglykol, Methyldiglykol, Methoxypropanol zugesetzt werden, die im Unterschied zu den Komponenten B III) und 50 B IV) nach erfolgter Umsetzung zugesetzt werden und daher lediglich als Lösungsmittel wirken.

- 55 Die in den Umsetzungsprodukten vorliegenden freien Carboxylgruppen werden vor oder während des folgenden Dispersierschrittes durch Zugabe von mindestens einer Base zu 25 bis 100 %, vorzugsweise zu 40 bis 100 % in Carboxylatgruppen überführt. Geeignete Basen sind beispielsweise Ammoniak, N-Methylmorpholin, Triethylamin, Dimethylethanolamin, Dimethylisopropanolamin, Triethanolamin, Triisopropylamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol bzw. Gemische dieser und anderer Neutralisationsmittel. Ebenfalls geeignet, jedoch weniger bevorzugt als Neutralisationsmittel, sind Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid und Kaliumhydroxid. Bevorzugte Neutralisationsmittel sind Ammoniak, Triethylamin, N-Dimethylethanolamin und N-Dimethylisopropanolamin.

Insbesondere bei Verwendung von tert.-Aminen, wie Triethylamin als Neutralisationsmittel, können diese, da sie auch als Katalysatoren für die Isocyanat-Addition wirken, bereits vor dieser Reaktion zugesetzt werden.

Im Dispergierschritt (unter "Dispergierschritt" ist die Überführung der organischen Harzphase in eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion zu verstehen. Im allgemeinen enthalten diese wäßrigen Systeme sowohl gelöste als auch dispergierte Anteile) kann alternativ das Wasser/Neutralisationsmittelgemisch zum Harz, das Harz zum Wasser/Neutralisationsmittelgemisch, das Wasser zum Harz/Neutralisationsmittelgemisch oder das Harz/Neutralisationsmittelgemisch zum Wasser gegeben werden. Die Dispergierbarkeit der Harze in Wasser kann gewünschtenfalls durch Mitverwenden von externen, ionischen oder nichtionischen Emulgatoren, wie z.B. ethoxyliertes Nonylphenol beim Dispergieren, verbessert werden.

Der Dispergierschritt wird üblicherweise bei 40 bis 120°C durchgeführt.

Der Festgehalt der so hergestellten, wäßrigen Bindemitteldispersionen beträgt 15 bis 65 Gew. %, bevorzugt 25 bis 10 55 Gew. %. Der Anteil an organischen Lösemitteln liegt unter 10 Gew. %, bevorzugt unter 7 Gew. %.

In den erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Beschichtungsmitteln liegen die erfindungswesentlichen Bindemittel als wesentlicher Bestandteil der Bindemittelkomponente vor. Neben den erfindungswesentlichen Bindemitteln können jedoch in den Beschichtungsmitteln auch noch weitere, oxidativ trocknende und/oder mit Vernetzerharzen der auch erfindungsgemäß in Betracht gezogenen Art vernetzbare Lackharze vorliegen, deren Menge, bezogen auf den 15 Festkörpergehalt an erfindungswesentlichen Bindemitteln bis zu 50, vorzugsweise bis zu 25 Gew.-% betragen kann.

Wäßrige Beschichtungsmittel, die erfindungsgemäß wäßrige Bindemittel als wesentliche oder alleinige Bindemittelkomponente enthalten, können ohne weiteres als bei Raumtemperatur oxidativ trocknende, wäßrige Lacke oder Beschichtungsmassen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden ihnen jedoch die aus der Lacktechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzmittel, wie z. B. Pigmente, Trocknungbeschleuniger, Hautverhinderungsmittel, Verdicker, Verlaufs hilfsmittel, Antischaummittel usw. einverleibt. Einige dieser Zusatzmittel können eventuell auch schon während der Herstellung der wäßrigen Bindemittel dem Reaktionsansatz zugefügt werden, falls hierdurch das Herstellungsverfahren nicht gestört wird. Auf diese Weise entstehen hochwertige, bei Raumtemperatur oxidativ trocknende, wäßrige Lacke und Beschichtungsmassen. Sie können durch an sich bekannte Methoden wie beispielsweise Spritzen, Fluten, Tauchen, Walzen, Rakeln, Gießen oder Streichen auf beliebige Substrate wie z.B. Holz, Papier, Metall, Kunststoffe, Glas 25 und mineralische Untergründe aufgebracht werden.

Die Lacke trocknen bei Raumtemperatur, bei forciertter Wärmetrocknung bei bis zu ca. 80°C oder unter Einbrennbedingungen zu Klaren, vernetzten, glänzenden Überzügen.

Die erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen eignen sich aber auch als Polyolkomponente in Kombination mit freien Isocyanatgruppen-haltigen Lackpolyisocyanaten für die Anwendung in wäßrigen 2-Komponenten-Beschichtungssystemen oder in Kombination mit blockierten Lackpolyisocyanaten und/oder Aminovernetzern als Bindemittel in hitzhärtenden Beschichtungssystemen.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

Beispiele

35

Herstellung einer Polyacrylatkomponente A₁

296,6 g Dipropylenglycoldimethylether in eine Apparatur mit Rührer, Thermometer, Heizung und Kühlvorrichtung einwiegen und auf 140°C aufheizen. Innerhalb von 3 Stunden eine Mischung von 156,0 g n-Butylacrylat, 72,0 g t-Butylmethacrylat, 876,0 g Methylmethacrylat, 24,0 g Hydroxyethylmethacrylat, 72,0 g Acrylsäure und 12,0 g n-Dodecylmercaptan zudosieren. Parallel zu den Monomerenmischungen werden innerhalb von 4 Stunden 51,4 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat (70%ig in Kohlenwasserstoffgemisch) zugegeben. Nach Ende der Peroxidzugabe 2 Stunden bei 140°C nachröhren.

Das lösungsmittelhaltige Polyacrylatharz A₁ hat einen Feststoffgehalt von ca. 80 %, eine Säurezahl von ca. 39 mg KOH/g Festharz und eine OH-Zahl von ca. 11 mg KOH/g Festharz.

Herstellung Polyacrylatkomponente A₂

295,9 g Methoxypropylacetat in eine Apparatur mit Rührer, Thermometer, Heizung und Kühlvorrichtung einwiegen 50 und auf 140°C aufheizen. Innerhalb von 3 Stunden eine Mischung von 198,0 g n-Butylacrylat, 72,0 g iso-Butylmethacrylat, 852,0 g Methylmethacrylat, 24,0 g Hydroxyethylmethacrylat, 54,0 g Acrylsäure und 18,0 g n-Dodecylmercaptan zudosieren. Parallel zu den Monomerenmischungen werden innerhalb von 4 Stunden 68,6 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat (70%ig in Kohlenwasserstoffgemisch) zugegeben. Nach Ende der Peroxidzugabe 2 Stunden bei 140°C nachröhren.

Das lösungsmittelhaltige Polyacrylatharz A₂ hat einen Feststoffgehalt von ca. 80,6 %, eine Säurezahl von ca. 38,3 mg KOH/g Festharz und eine OH-Zahl von ca. 11 mg KOH/g Festharz.

Herstellung einer Polyesterkomponente B₁

911 g Phthalsäureanhydrid, 1022 g Isophthalsäure, 3353 g Pentaerythrit, 6900 g Sojaölfettsäure und 1278 g Benzoësäure in eine Apparatur mit Rührer, Thermometer, Heizung und Destillationsaufsatz einwiegen und in 1 Stunde auf 140°C aufheizen. Anschließend in 8 Stunden auf 220°C aufheizen und bei 220°C so lange unter Wasserabspaltung kondensieren, bis die Auslaufviskosität (DIN Becher 4, 75%ig in Xylol) auf 90 bis 110 Sekunden angestiegen ist.

Das so erhaltene Produkt hatte eine Auslaufviskosität von 101 Sekunden (DIN Becher 4, 75%ig in Xylol bei 23°C), eine Säurezahl von 2,9 mg KOH/g Substanz und eine OH-Zahl von 174 mg KOH/g Substanz.

10 Herstellung einer Polyesterkomponente B₂

2979 g Phthalsäureanhydrid, 5821 g Sojaölfettsäure und 4436 g Trimethylolpropan in eine Apparatur mit Rührer, Thermometer, Heizung und Destillationsaufsatz einwiegen und in 1 Stunde auf 140°C aufheizen. Anschließend in 8 Stunden auf 220°C aufheizen und bei 220°C so lange unter Wasserabspaltung kondensieren, bis die Säurezahl auf einen Wert kleiner 3,0 mg KOH/g Substanz gefallen ist.

Das so erhaltene Produkt hatte eine Auslaufviskosität von 47 Sekunden (DIN Becher 4, 70%ig in Xylol bei 23°C), eine Säurezahl von 2,6 mg KOH/g Substanz und eine OH-Zahl von 163 mg KOH/g Substanz.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

187,5 g der Polyacrylatkomponente A₁ und 150,0 g der Polyesterkomponente B₁ in eine Apparatur mit Rührer, Thermometer, Heizung und Kühlvorrichtung einwiegen und auf 100°C aufheizen und homogenisieren. Anschließend 18,4 g Hexamethylendiisocyanat innerhalb von 15 Minuten zugeben und so lange bei 100°C rühren, bis der NCO-Gehalt auf < 0,1 % gefallen ist. Danach das Harz in 6,4 g NH₃ (22,6 %ig) und 431,5 g Wasser dispergieren. nach dem Dispergieren 4,8 g Ascinin® R konz. (Hautverhinderungsmittel, Bayer AG) zugeben.

Die Bindemitteldispersion hat einen Feststoffgehalt von 39,6 % und eine Säurezahl von ca. 25 mg KOH/g Festharz. Der Gehalt an organischen Colösern beträgt ca. 4,7 %. Die Dispersion zeigt nach 6 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur keine Phasentrennung.

30 Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

187,5 g der Polyacrylatkomponente A₂ und 150,0 g der Polyesterkomponente B₂ in eine Apparatur mit Rührer, Thermometer, Heizung und Kühlvorrichtung einwiegen und auf 100°C aufheizen und homogenisieren. Anschließend 18,4 g Hexamethylendiisocyanat gelöst in 10,1 g Methoxypropylacetat innerhalb von 15 Minuten zugeben und so lange bei 100°C rühren, bis der NCO-Gehalt auf < 0,1 % gefallen ist. Danach das Harz in 7,7 g NH₃ (22,6 %ig) und 417,5 g Wasser dispergieren. nach dem Dispergieren 4,8 g Ascinin® R konz. (Hautverhinderungsmittel, Bayer AG) zugeben.

Die Bindemitteldispersion hat einen Feststoffgehalt von 39,8 % und eine Säurezahl von ca. 19,1 mg KOH/g Festharz. Der Gehalt an organischen Colösern beträgt ca. 6,9 %. Die Dispersion zeigt nach 6 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur keine Phasentrennung.

40 Vergleichsbeispiel 1

187,5 g der Polyacrylatkomponente A₁ und 150,0 g der Polyesterkomponente B₁ in eine Apparatur mit Rührer, Thermometer, Heizung und Kühlvorrichtung einwiegen und auf 100°C aufheizen und homogenisieren. Danach das Harz in 12,0 g NH₃ (22,6 %ig) und 590,0 g Wasser dispergieren. nach dem Dispergieren 4,5 g Ascinin® R konz. (Hautverhinderungsmittel, Bayer AG) zugeben.

Die Bindemitteldispersion hat einen Feststoffgehalt von 35,7 % und eine Säurezahl von ca. 25 mg KOH/g Festharz. Der Gehalt an organischen Colösern beträgt ca. 3,9 %. Die Dispersion bildet nach wenigen Tagen Lagerung bei Raumtemperatur zwei Phasen.

50 Vergleichsbeispiel 2

Das gemäß diesem Vergleichsbeispiel in der Polyesterkomponente B₁) als Reaktionsmedium hergestellte Polymerisatharz entspricht bezüglich seiner Zusammensetzung der Polyacrylatkomponente A₁. Dieses Vergleichsbeispiel ist daher mit Beispiel 1 direkt vergleichbar.

150 g der Polyesterkomponente B₁ und 35,6 g Dipropylenglycoldimethylether in eine Apparatur mit Rührer, Thermometer, Heizung und Kühlvorrichtung einwiegen und auf 140°C aufheizen. Innerhalb von 3 Stunden eine Mischung von 18,7 g n-Butylacrylat, 8,7 g t-Butylmethacrylat, 105,3 g Methylmethacrylat, 2,9 g Hydroxyethylmethacrylat, 8,7 g Acrylsäure und 1,4 g n-Dodecylmercaptan zudosieren. Parallel zu den Monomerenmischungen werden innerhalb von

4 Stunden 6,1 g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat (70%ig in Kohlenwasserstoffgemisch) zugegeben. Nach Ende der Peroxidzugabe 2 Stunden bei 140°C nachrühren. Danach das Harz in 6,4 g NH₃ (22,6 %ig) und 431,5 g Wasser dispergieren. Nach dem Dispergieren 4,8 g Ascinin® R konz. (Hautverhinderungsmittel, Bayer AG) zugeben.

Die Bindemitteldispersion hat einen Feststoffgehalt von 39,0 % und eine Säurezahl von ca. 25 mg KOH/g Festharz.

- 5 Der Gehalt an organischen Colösen beträgt ca. 4,7 %. Die Dispersion zeigt nach 6 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur keine Phasentrennung.

Prüfung als Klarlack:

- 10 Jeweils 100,0 g der Bindemitteldispersionen werden mit 0,06 % Co Metall, bezogen auf Bindemittelharz, sikkativiert (Octa Soligen Kobalt 7 aqua® Gebr. Borchers AG) und mit einer Schichtstärke von 180 µm auf eine Glasplatte aufgerakelt. Die Abmusterung der Filme erfolgt nach 24 Stunden und nach 7 Tagen Lagerung (bei Raumtemperatur).

		Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
15	Lagerstabilität: (nach 7 d)	i.O.	2-phäsig	i.O.
20	Trocknung: (Griffest)	45 Min.	60 Min	50 Min
	Aussehen: Beständigkeit ¹⁾ :	Klar	trübe	Klar
	Benzinfestigkeit ²⁾ (nach 1d/7d)	3/1	4/4	5/5
	Wasserfestigkeit ³⁾ (nach 1d/7d)	1/1	3/3	3/3

Anmerkung:

1) Beständigkeiten: 0 - 5, 0 = nicht verändert, 5 = sehr stark verändert

2) Mit Standardprüfraftstoff nach Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (DIN 51604, Teil I), Einwirkdauer 1 Minute.

3) Einwirkdauer 5 Stunden.

- 30 Das Vergleichsbeispiel 1 zeigt, daß die Umsetzung von Polyester teil und Polyacrylat teil mit einem Diisocyanat notwendig ist, um lagerstabile Dispersionen und eine bessere Verträglichkeit (klare Filme) zu erreichen. Das Vergleichsbeispiel 2 zeigt, daß durch die radikalische Polymerisation von (Meth)acrylatmonomeren in Gegenwart von fetsäurehaltigen Polyestern die Reaktivität der ungesättigten Fettsäuren reduziert wird, wodurch die Beständigkeits-eigenschaften der getrockneten Filme ungünstiger ausfallen.

Patentansprüche

- 40 1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Bindemitteln für wäßrige Beschichtungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus

A) 9,9 bis 85 Gew.-% einer hydroxy- und säurefunktionellen Poly(meth)acrylatkomponente und

B) 14,9 bis 90 Gew.-% einer hydroxyfunktionellen, fetsäuremodifizierten Polyesterkomponente

45 mit

C) 0,1 bis 20 Gew.-% einer Diisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Diisocyanat des Molekulargewichts 140 bis 318,

50 unter Urethanbildung umsetzt und anschließend das Umsetzungsprodukt unter vorhergehender oder gleichzeitiger Neutralisation zumindestens eines Teils der vorliegenden Carboxylgruppen in Wasser löst und/oder dispergiert, mit der Maßgabe, daß sich die unter A) bis C) genannten Prozentangaben zu 100 ergänzen.

- 55 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxy- und säurefunktionelle Poly(meth)acrylat-komponente A) aus:

A I) 1 bis 99, bevorzugt 1 bis 50, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, α, β ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 16 C-Atomen,

A II) 0,1 bis 30, bevorzugt 0,1 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% hydroxyfunktioneller Alkylester der (Meth)acrylsäure mit gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Hydroxylalkylestern mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,

5 A III) 0 bis 98, bevorzugt 15 bis 98, besonders bevorzugt 30 bis 95 Gew.-% (Meth)acrylsäure(cyclo)alkylester mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und

10 A IV) 0 bis 80, bevorzugt 0 bis 65, besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% anderer copolymerisierbarer Verbindungen,

15 hergestellt worden ist, wobei sich die zu A I) bis A IV) gemachten Prozentangaben zu 100 ergänzen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxyfunktionelle, fettsäuremodifizierte Polyesterkomponente aus:

15 B I) 15 - 90, bevorzugt 25 bis 75, besonders bevorzugt 35 bis 65 Gew.-% einer Monocarbonsäure, die zumindest aus einer Monocarbonsäure des Molekularbereichs 122 bis 340 besteht, mit der Maßgabe, daß zumindest 60 Gew.-% der Komponente B1) aus mindestens einer ungesättigten, zur oxidativen Trocknung befähigten Fettsäuren bestehen,

20 B II) 7 bis 60, bevorzugt 10 bis 40, besonders bevorzugt 13 bis 30 Gew.-% mindestens einer Di-, Tri-, Tetracarbonsäure bzw. deren Anhydride des Molekulargewichtsbereichs 98 bis 840.

25 B III) 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 45, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% di- und/oder höherfunktionelle Alkohole und

B IV) 0 bis 30 Gew.-% anderer Komponenten

hergestellt worden wobei sich die bezüglich B I) bis B IV) genannten Prozentsätze zu 100 ergänzen

30 4. Gemäß Anspruch 1 bis 3 erhältliche wässrige Bindemittel.

5. Verwendung der gemäß Anspruch 1 bis 3 erhältlichen wässrigen Bindemittel in, gegebenenfalls in Kombination mit anderen oxidativ trocknenden Lackharzen in, gegebenenfalls die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe der Lacktechnologie enthaltenden, luft- und/oder hitzetrocknenden Beschichtungsmitteln.

35 6. Verwendung der gemäß Anspruch 1 bis 3 erhältlichen wässrigen Bindemittel in Kombination mit organischen Polyisocyanaten mit freien Isocyanatgruppen in, gegebenenfalls die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe der Lacktechnologie enthaltenden, wässrigen 2-K-Polyurethan-Beschichtungsmitteln.

40 7. Verwendung der gemäß Anspruch 1 bis 3 erhältlichen wässrigen Bindemittel in Kombination mit blockierten Polyisocyanaten und/oder Aminovernetzern in, gegebenenfalls die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe der Lacktechnologie enthaltenden, wässrigen hitzhärtenden Beschichtungsmitteln.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 0319

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
A	US-A-3 844 993 (L.I.MILLER) * Anspruch 1 *	1-3	C08G18/40
A	GB-A-2 076 840 (E.I. DU PONT DE NEMOURS & CO.) * Seite 3, Zeile 6 - Zeile 10; Anspruch 1 *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)
			C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemat	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	26.April 1996	Angiolini, D	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			